

Influence de traitements hygrothermiques sur les propriétés mécaniques de composites à fibres végétales

Effect of hygrothermal treatment on the mechanical properties of natural fibres composites

Vincent Placet

Département de Mécanique Appliquée – Institut FEMTO-ST – UMR CNRS 6174
Université de Franche-Comté – F - 25000 BESANCON CEDEX
e-mail : vincent.placet@univ-fcomte.fr

Résumé

Ce travail vise à évaluer les performances mécaniques et le vieillissement de biocomposites en vue d'une utilisation potentielle de ces matériaux prometteurs dans des applications structurales. 4 types de composites ont été fabriqués par compression à chaud à partir de matrices thermoplastiques organiques d'origines fossiles et biosourcées : Polypropylène (PP) et Acide Polylactique (PLA), et de fibres synthétiques et végétales : Verre et Chanvre. L'objectif est d'évaluer les performances rhéologiques du biocomposite PLA/Chanvre comparativement aux autres matériaux fabriqués.

Les différents composites ont été soumis à des traitements hygrothermiques afin de reproduire un vieillissement environnemental accéléré. Les variations des propriétés physiques et mécaniques ont été suivies à l'aide de plusieurs techniques expérimentales : mesure des masses et des dimensions, essais de traction, analyse mécanique dynamique et observation en microscopie électronique. Le biocomposite PLA/Chanvre présente un pouvoir hygroscopique relativement important avec une teneur en eau à saturation supérieure à 9%, à l'origine de variations dimensionnelles non négligeables. L'eau joue également un rôle plastifiant, conduisant à une diminution des propriétés élastiques du matériau et à l'abaissement de la température de transition vitreuse. Enfin la présence d'eau entraîne la dégradation de l'adhésion fibre-matrice, la microfissuration et l'hydrolyse de la matrice biosourcée, l'ensemble se traduisant par une chute sévère des performances mécaniques du matériau.

Abstract

This work deals with the characterization under environmental conditions of the rheological behaviour of natural fibres reinforced polymer intended for outside application. 4 types of composites were manufactured by film stacking using petroleum and bio-based thermoplastic matrix: Polypropylene (PP) and Poly(lactic acid) (PLA), and synthetic and natural fibres: E-glass and hemp. The objective is to emphasise the rheological efficiencies of the green composite Hemp/PLA.

The different composite were submitted to hygrothermal treatments intended to reproduce an accelerated environmental ageing. The variations of the physical and mechanical properties have been examined by the use of several experimental techniques, i.e. weight and dimension measurements, tensile testing, dynamic mechanical analysis and scanning electron microscopy examination. The water content capacity of the biocomposite is relatively high (water content above 9%), generating an important swelling of the material. The water also acts as a plasticizer, involving a decrease in the elastic properties and a translation of the softening temperature in the lower temperature. Water also makes happen the degradation of the fibre-matrix interface, the hydrolysis and microcracking of the biobased matrix. These phenomenons provoke the drop of the mechanical properties.

Mots Clés : Biocomposite, fibres végétales, vieillissement accéléré, propriétés rhéologiques

Keywords : Green composite, natural fibre, accelerated ageing, rheological properties

1. Introduction

Face aux problèmes écologiques, environnementaux et énergétiques actuels, les matériaux d'origine biologique sont l'objet d'un intérêt grandissant et de nombreuses investigations tant au niveau académique qu'industriel. Les fibres végétales cumulent de nombreux atouts : ressources renouvelables et abondantes, faible coût, propriétés mécaniques spécifiques élevées. C'est l'ensemble de ces qualités qui justifie leur

utilisation dans la fabrication de composites. Les contributions scientifiques suivantes proposent des revues pertinentes des connaissances actuelles dans le domaine : [1-6].

Les composites à fibres naturelles et matrice organique sont déjà utilisés dans l'industrie automobile, la plasturgie et dans le secteur de la construction, marché en pleine expansion. D'autres applications nécessitant des performances mécaniques élevées sont envisagées afin de valoriser pleinement cette ressource végétale. Dernièrement, le fort potentiel des polymères thermoplastiques biosourcés renforcés de fibres végétales a été mis en évidence [7] ; les propriétés mécaniques en traction de biocomposite Lin/PLLA concurrencent aisément celles de composites traditionnels tel que verre/polyester. Ce résultat laisse percevoir le potentiel important de biocomposites dans des applications structurales. L'enjeu de l'utilisation de ce type de matrice est important dans le contexte du devenir et traitement des matériaux en fin de vie. Une étude récente réalisée pour le compte de l'ADEME [8], prévoit une forte augmentation de l'utilisation industrielle de ce type de biocomposites (quantité multipliée par 40 à l'horizon 2015 et 75 à l'horizon 2030 par rapport à 2005, en France selon le scénario le plus probable). Néanmoins, les freins et verrous scientifiques à lever pour accéder à une utilisation massive de ce type de matériaux restent nombreux [2, 9, 10], et sont liés tant à la filière de production des fibres qu'aux connaissances des propriétés des matériaux constitutifs et des technologies de fabrication. En effet, il est bien connu que les performances mécaniques des composites dépendent des propriétés des constituants (fibres et matrice), de leur microstructure et de la résistance de l'interface d'adhésion.

Un des verrous souvent mis en exergue dans la littérature demeure au niveau de la caractérisation du comportement mécanique des fibres végétales. Effectivement, le comportement macroscopique des matériaux d'origine végétale dépend de l'organisation structurale et macromoléculaire ainsi que de la composition biochimique de la paroi cellulaire. Cette organisation aboutit à un comportement mécanique complexe qui rend la compréhension et la caractérisation du comportement des fibres végétales non triviale. De nombreuses équipes de recherche s'y investissent à l'échelle internationale [11-16]. De plus, contrairement aux fibres synthétiques classiques (carbone, verre...), le comportement des fibres végétales dépend étroitement de la température et de l'humidité [17]. L'exposition à certains niveaux de température peut conduire à une perte d'intégrité et en particulier à la dégradation thermique et oxydative de la fibre [10, 18-20]. Ainsi, l'utilisation et le procédé de fabrication des biocomposites doivent tenir compte de cette sensibilité des fibres végétales à la température.

Les fibres végétales sont également des matériaux fortement hygroscopiques. Outre les variations dimensionnelles engendrées par les reprises et pertes d'humidité, l'eau peut agir comme un agent de dégradation des propriétés mécaniques des tissus végétaux.

Si les travaux menés durant ces dernières années dévoilent le fort potentiel des composites à fibres végétales dans des applications nécessitant des propriétés mécaniques élevées, une question primordiale reste en suspens, à savoir celle de la dégradation environnementale et du vieillissement de ce type de matériau. Ce point, bien qu'essentiel pour envisager une utilisation des composites à fibres végétales dans des applications extérieures, est peu abordé dans la littérature. Certains travaux montrent que l'exposition prolongée de composite à fibres végétales à l'humidité entraîne une diminution des propriétés mécaniques [1, 21-26]. L'eau agit sur les fibres végétales comme un agent plastifiant, un agent de gonflement et un agent de dégradation. Les phénomènes de retrait/gonflement des fibres végétales dus aux variations d'humidité environnant le composite peuvent aboutir à la décohésion à l'interface fibre/matrice. Ces problèmes de vieillissement environnemental sont d'autant plus primordiaux et décisifs pour des matrices organiques biosourcées telle que le PLA.

Ainsi, l'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de traitements hygrothermiques, relatant un vieillissement environnemental accéléré, sur les propriétés mécaniques d'un biocomposite PLA/Chanvre. Les performances mécaniques de ce biocomposite sont dans un premier temps comparées à celle de composite à fibres et matrices synthétiques (fibres de verre / polypropylène). Une seconde partie est consacrée à l'effet de l'eau et du vieillissement environnemental sur les propriétés rhéologiques du biocomposite.

2. Matériels et méthodes

2.1 Fabrication des plaques de composite

Plusieurs plaques de composite ont été élaborées à partir de fibres végétales ou synthétiques et d'une matrice thermoplastique. Deux types de matrices ont été utilisées, un polymère biosourcé, l'acide polylactique, et un polymère d'origine pétrochimique le polypropylène. Les renforts se présentent sous la forme de mats de fibres de chanvre en vrac et de renforts tissés en fibres de verre (sergé 2/2, 300 g.m⁻²). Les fibres de chanvre proviennent de La Chanvrière de l'Aube et les tissés de verre de la société Composites Distribution. Les polymères sont approvisionnés sous forme de granulés auprès de Natureworks LLC pour le PLA (4042D) et de Sabic pour le PP.

Une technique de compression à chaud est utilisée pour fabriquer les plaques de composite. Cette méthode consiste à chauffer et compresser un sandwich formé de plusieurs couches de films de polymère et de mats

de fibres. Des panneaux de 200x300 mm² sont réalisés dans une épaisseur de 4 mm. Pour chaque plaque fabriquée, la fraction massique de fibres est de 18%.

Les films de polymère d'épaisseur 1 mm sont préparés par compression à chaud dans un moule multi-étages. Chaque plaque de composite est constituée de l'assemblage de 3 mats de fibres pris en sandwich entre 4 films de polymère. Le sandwich est disposé à l'intérieur d'un moule chauffant monté sur une presse. L'ensemble est chauffé à 180°C. Ce niveau de température est maintenu pendant 15 minutes afin d'assurer une bonne homogénéisation de la température au sein du sandwich. L'ensemble est alors comprimé à 2 bar pendant 3 min. Le moule est ensuite refroidi par la circulation d'un fluide caloporteur dans les cavités des parois du moule. La pression est maintenue constante jusqu'à 70°C puis relâchée.

Ce protocole de fabrication a été élaboré à partir de données bibliographiques puis affiné en fonction de plusieurs paramètres, à savoir la température de dégradation des fibres de chanvre, le taux de cristallinité de la matrice, la porosité et l'homogénéité du composite obtenu. La dégradation des fibres de chanvre par la température a été investiguée lors de travaux précédents [10]. La rigidité et l'endurance des fibres de chanvre diminuent fortement après une exposition de plusieurs dizaines de minutes à des températures de l'ordre de 150°C à 180°C. La température de 180°C choisie pour le protocole de fabrication constitue un compromis entre la dégradation thermique des fibres et la viscosité de la matrice. En-dessous de 180°C, la viscosité du PP ne permet pas une bonne migration de celui-ci au sein des mats de fibres.

2.2 Essais de traction

Des éprouvettes de traction sont prélevées conformément à la norme ASTM D638 dans les plaques de composite et dans les plaques de polymère vierge (Fig. 1). Ces éprouvettes, élargies à l'extrémité avec un congé, sont usinées par fraisage. Pour les composites renforcés avec un tissu de verre, les éprouvettes de traction sont prélevées dans le sens des chaînes.

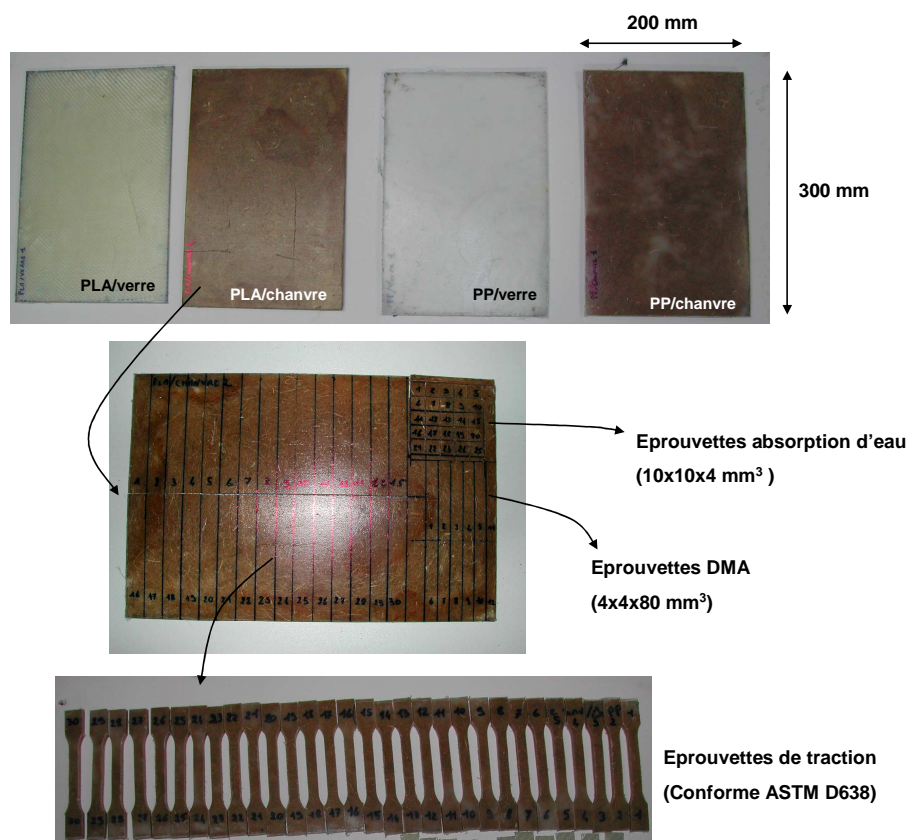


Fig. 1. Prélèvement des éprouvettes dans les plaques de composite

Les essais de traction sont réalisés à l'aide d'une machine électromécanique de la marque Instron (type 6025). Les essais, conduits à une vitesse de déplacement de la traverse de 0,02 mm.s⁻¹ sont menés jusqu'à rupture. La déformation de l'éprouvette est mesurée à l'aide d'un extensomètre de base 10 mm.

A partir des courbes contrainte-déformation collectées, le module d'Young, la contrainte à rupture et la déformation à rupture sont déterminés. Prenant les éventuelles non-linéarités de la zone élastique de la courbe, le module d'Young est déterminé par la méthode la tangente pour une valeur de déformation de 0,3%.

2.3 DMA (Dynamic Mechanical Analysis)

Un DMA de la marque Bose (Electroforce 3200) est utilisé pour réaliser des essais harmoniques. Ce DMA utilise un actionneur électromagnétique pour appliquer les sollicitations et est doté d'un système haute résolution assurant un contrôle en déplacement de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$ et en effort de 1 mN . Il permet d'appliquer des efforts maximum de 450 N à des fréquences de sollicitation comprises entre 10^{-4} et 200 Hz pour des températures variant de -150 à 300°C . Cet appareil commercial a été implémenté d'une chambre environnementale permettant d'immerger l'échantillon dans l'eau ou une solution.

Des échantillons de section $4 \times 4 \text{ mm}^2$ et de longueur utile de 60 mm sont prélevés dans les plaques de composite (Fig. 1). Ces échantillons sont sollicités en traction. Les éprouvettes sont soumises à des sollicitations sinusoïdales à des fréquences variant entre 10^{-2} et 10 Hz pour différents paliers de température compris entre 20 et 90°C avec des incréments de 5°C . A chaque palier de température, un laps de temps de 5 min est observé avant de réaliser les mesures afin d'assurer la stabilisation et une bonne homogénéité de la température au sein de l'échantillon. La vitesse de chauffage est de $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. Les essais sont réalisés dans l'air ou dans l'eau. Pour les essais réalisés dans l'eau, les échantillons sont immergés une dizaine de jours avant les mesures afin d'assurer la saturation en eau. L'amplitude dynamique est de $0,1\%$ de déformation (pic à pic) et la déformation statique moyenne de $0,1\%$. Les propriétés viscoélastiques, à savoir le module de stockage (E'), le module de perte (E'') et le facteur de perte ($\tan\delta$) sont déterminées pour chaque température et fréquence de sollicitation. Le calcul des propriétés viscoélastiques intègre les variations de longueur de l'éprouvette dues au phénomène de fluage et aux dilatations thermiques ainsi qu'une correction liée à la rigidité de la colonne du DMA.

2.4 Absorption d'eau

Une série d'échantillons a également été prélevé dans chacune des plaques de composites et de polymère vierge afin de mesurer les cinétiques d'absorption d'eau. 3 échantillons de chaque type sont immergés dans de l'eau à 25°C . La variation de masse des échantillons est mesurée à intervalle régulier sur une période totale d'environ 1 mois (680 h). Au moment de la mesure de masse, les échantillons sont sortis du bain et légèrement essuyés à l'aide d'un papier absorbant pour éliminer la pellicule d'eau présente en surface. Les échantillons sont alors pesés et à nouveau immergés. Une balance (KERN 770) dotée d'une précision à $0,1 \text{ mg}$ est utilisée pour ces mesures. Avant d'être immergés, les échantillons sont placés dans une étuve à 103°C pendant 24 h afin de mesurer la masse anhydre. Pour s'assurer que les échantillons sont exempts de toute trace d'humidité, il est vérifié que leur masse ne varie pas à intervalle d'une heure. La teneur en eau est calculée par la suite par différence de masse.

2.5 Vieillissement environnemental

Une partie des éprouvettes de traction prélevées dans les plaques de composite a été immergée dans un bain d'eau régulée à 80°C . Ce traitement hygrothermique a pour objectif de reproduire un vieillissement environnemental accéléré des matériaux. 18 éprouvettes de chaque type de composite sont immergées ; 3 éprouvettes de chaque sorte sont prélevées à des temps d'immersion allant de 24 h jusqu'à 350 h .

Les éprouvettes sont alors séchées à l'air libre pendant quelques jours puis passées à l'étuve (103°C) de manière à éliminer toute trace d'eau. Ces échantillons anhydres sont ensuite soumis à des essais de traction quasi-statique (Cf. 2.2), et les propriétés mécaniques mesurées sont comparées aux valeurs obtenues pour les échantillons non vieilliss.

De la même manière 18 éprouvettes similaires à celles utilisées pour les mesures d'absorption d'eau sont également immergées pour chaque type de composite. Ces éprouvettes sont utilisées pour déterminer la perte de masse due à la dégradation hygrothermique des matériaux. La masse saturée (m_s) puis la masse anhydre (m_0^f) sont mesurées. Notons que la masse anhydre de chaque échantillon a également été mesurée avant immersion (m_0^i). A partir de l'ensemble de ces mesures, le gain de masse apparent et la perte de masse sont calculées.

$$\text{Gain de masse apparent} = \frac{m_s - m_0^i}{m_0^i} \quad (\text{eq. 1})$$

$$\text{Perte de masse} = \frac{m_0^f - m_0^i}{m_0^i} \quad (\text{eq. 2})$$

3. Résultats et discussions

3.1 Propriétés rhéologiques des composites

Avant de comparer les propriétés mécaniques des différents composites, il est apparu primordial d'investiguer l'homogénéité et l'isotropie dans le plan des propriétés mécaniques des panneaux de

composites fabriqués à partir des mats de fibres végétales en vrac. 15 éprouvettes de traction ont été prélevées dans 3 directions matérielles différentes (0°, 45° et 90°) d'une même plaque de composite PLA/Chanvre. Nous constatons (Tab. 1) une faible variation du module d'Young et de la contrainte à rupture en fonction de la direction matérielle. De même, la dispersion pour une direction matérielle considérée est relativement faible (écart-type de 4 à 8% de la valeur moyenne). Il semble donc que la technique utilisée pour obtenir les mats de fibres permette d'avoir une répartition relativement homogène des fibres sans orientation privilégiée au sein de la matrice PLA.

	Direction matérielle	E (MPa)	σ_u (MPa)	ε (%)	ρ (kg.m ⁻³)
PLA		3140	57	8,74	1200
		<i>159</i>	<i>1,6</i>	<i>0,03</i>	<i>11</i>
PP		1240	21	>10%	890
		<i>57</i>	<i>0,3</i>		<i>8</i>
PLA/chanvre	0°	4290	45	1,46	1220
		<i>197</i>	<i>3,8</i>	<i>0,35</i>	<i>10</i>
	45°	4250	42	1,35	
		<i>326</i>	<i>3,9</i>	<i>0,33</i>	
	90°	4300	46	1,56	
		<i>320</i>	<i>1,4</i>	<i>0,18</i>	
PP/chanvre		1530	22	>10%	924
		<i>263</i>	<i>0,1</i>		<i>12</i>
PLA/verre		6410	113	2,15	1290
		<i>438</i>	<i>3,5</i>	<i>0,04</i>	<i>19</i>
PP/verre		1230	29	2,82	890
		<i>112</i>	<i>1,8</i>	<i>0,46</i>	<i>8</i>

(en gras : valeur moyenne ; en italique : l'écart-type)

Tab. 1. Caractéristiques mécaniques des matériaux (essais de traction quasi-statique, $T=20^\circ\text{C}$, $M_f = 18\%$)

Le tableau 1 permet également de comparer les performances mécaniques des différents composites fabriqués et de quantifier le niveau de renforcement par rapport aux polymères vierges. Il apparaît clairement que les propriétés mécaniques du PP ne sont quasiment pas améliorées par l'addition du tissu de fibres de verre. Ceci est dû à la piètre compatibilité entre le PP et les fibres conduisant à des forces d'adhésion extrêmement faibles. L'ajout de fibres de chanvre en vrac conduit à une augmentation du module d'Young du PP de 25% ($M_f = 18\%$). L'utilisation d'un agent de compatibilisation et l'ensimage des fibres permettraient d'obtenir une meilleure adhésion avec les polymères polyoléfinés. Ces traitements de surface ne sont pas indispensables avec les polymères biosourcés. Effectivement, les similarités biochimiques entre fibres végétales et biopolymères conduisent d'emblée à une bonne adhésion entre fibres et matrice. Le module d'Young du PLA/Chanvre est 1,4 fois supérieur à celui du polymère vierge, celui PLA/Verre 2 fois supérieur. Le module d'Young spécifique du biocomposite PLA/chanvre est seulement 30% plus faible que celui du PLA/Verre (3500 contre 4900 N.mm.kg⁻¹), sachant que le renfort en fibres végétales ne possède pas d'orientation privilégiée. Soulignons néanmoins la faible contrainte à rupture du biocomposite (environ 45 MPa pour le PLA/Chanvre contre 113 MPa pour le PLA/Verre). Cela fait partie des faiblesses des composites à fibres végétales souvent mises en exergue dans la littérature pour les faibles fractions volumiques de fibres.

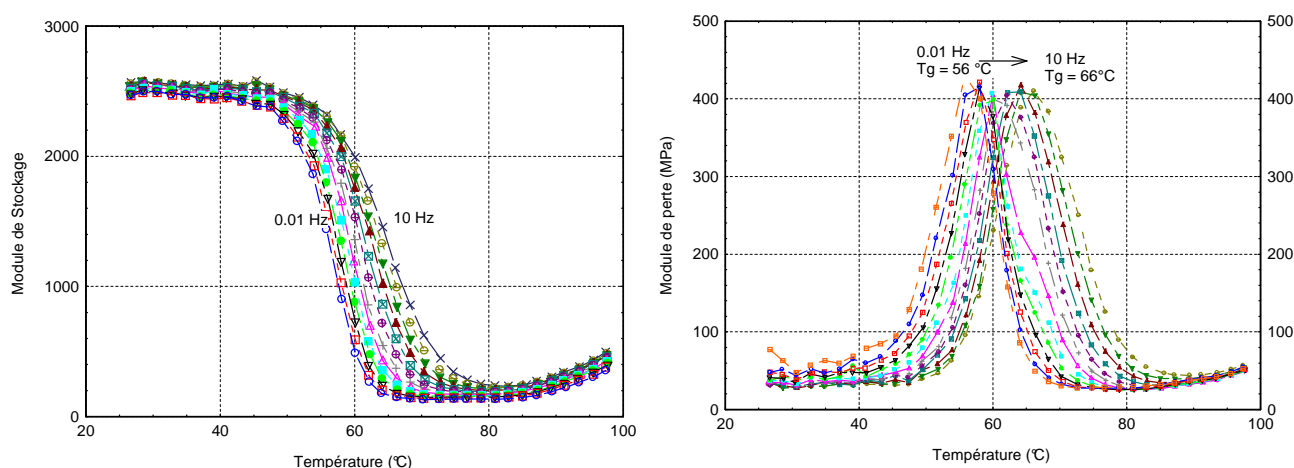


Fig. 2. Evolution des propriétés viscoélastiques en fonction de la température pour PLA/Chanvre. a. Module de stockage. b. Module de perte

Les essais de traction quasi-statiques ont permis de quantifier les propriétés élastiques des matériaux. Les essais harmoniques (DMA) délivrent des informations complémentaires sur le comportement différé.

La Fig. 2 décrit l'évolution des propriétés viscoélastiques mesurées pour le biocomposite PLA/Chanvre dans une gamme de fréquence s'étendant de 0.01 à 10 Hz (4 mesures par décades) et pour des températures variant de 25 à 95°C (mesure tous les 2°C). La température de transition vitreuse (T_g) est aisément localisée dans cette plage de température. Elle se traduit par une chute d'environ une décade du module de stockage, par un pic du module de perte et du facteur de perte.

Le principe de superposition temps-température est respecté pour ce matériau, la courbe maitresse et la représentation des propriétés viscoélastiques du matériau dans le plan de Cole et Cole permettent d'en témoigner (Fig. 3).

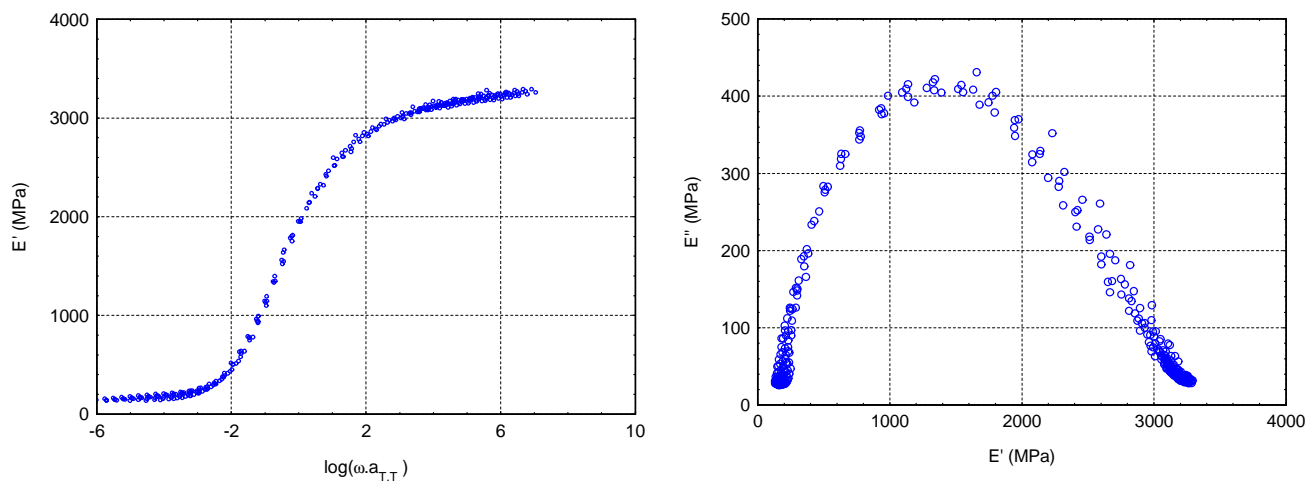


Fig. 3. Vérification du principe de superposition temps-température pour le composite PLA/Chanvre a. Courbe maitresse (ω : fréquence, a_{T,T_0} : facteur de translation, $T_0 = 60^\circ\text{C}$)- b. Diagramme Cole-Cole.

Les lois d'Arrhenius et WLF (Williams, Landel & Ferry), acceptant la représentation de la relation entre le temps et la température, permettent d'accéder à l'énergie d'activation apparente, quantité d'énergie nécessaire pour initier le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, notée ΔH_a et exprimée en kJ.mol^{-1} .

$$\text{Loi d'Arrhenius : } \ln a_{T,T_0} = \frac{\Delta H_a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{eq. 3})$$

$$\text{Loi WLF : } -\left(\frac{\Delta H_a}{R} \right)_T = \left[\frac{d \ln a_{T,T_0}}{d(1/T)} \right]_T \quad \text{avec } \log a_{T,T_0} = -\frac{c_1^0 (T - T_0)}{c_2^0 + T - T_0} \quad (\text{eq. 4})$$

avec R la constante des gaz parfaits, c_1^0 et c_2^0 deux constantes qui dépendent de la température de référence et de la nature du matériau.

L'énergie nécessaire pour provoquer le ramollissement du composite est évaluée à 680 kJ.mol^{-1} par la loi d'Arrhenius (eq. 3) et 776 kJ.mol^{-1} par la loi WLF (eq. 4). Notons également que les constantes de la loi WLF se situent dans les intervalles déterminées par Ferry pour un grand nombre de polymères, à savoir : $c_1^0 = 7,9 \text{ K}^{-1}$ (6 à 34 K^{-1}) et $c_2^0 = 21,5 \text{ K}$ (20 à 130 K). La constante c_1^0 est reliée à la fraction de volume libre (f_g) au sein du matériau.

$$c_1^0 = \frac{B}{2.303 f_g} \quad (\text{eq. 5})$$

avec B une constante de l'ordre de 1 (Doolittle). La fraction de volume libre à T_g est de 0,055.

Au vu de ces propriétés viscoélastiques, il semble que le composite PLA/Chanvre se présente comme un bon candidat pour être mis en œuvre et en forme dans des procédés de thermoformage : température de transition vitreuse en dehors de la plage de température de dégradation des fibres, forte capacité d'amortissement et de déformation et faible module élastique dans le domaine caoutchoutique.

3.2 Influence de l'eau sur les propriétés physiques et rhéologiques des composites

3.2.1 Agent de gonflement

Au sein d'un matériau composite à matrice organique, l'eau interagit avec la matrice, avec le renfort et les zones interfaciales. La Fig. 4 montre que les cinétiques de diffusion de l'eau dans un polymère organique diffèrent de celles obtenues pour le polymère renforcé.

La sorption d'eau dans les polymères organiques dépend à la fois de paramètres structuraux (liés à l'existence de groupements polaires) et de paramètres architecturaux contrôlant le volume libre. Ainsi, la forte hydrophobicité des polyoléfines, explique le faible pouvoir hygroscopique du PP (inférieur à 0,5%). La fixation des molécules d'eau sur les groupes apolaires étant impossible, la prise d'humidité s'explique uniquement par la diffusion des molécules d'eau à travers le volume libre et les microcavités.

Le renforcement du PLA par des fibres de verre entraîne une augmentation du pouvoir hygroscopique de plus de 2% (de 1% à 3,2%). La présence de fibres au sein de la matrice polymérique est à l'origine de mécanismes additionnels : transport capillaire au niveau des défauts d'adhésion à l'interface fibre/matrice et au niveau des microfissures présentes dans la matrice.

L'utilisation de fibres végétales contribue à augmenter la capacité de stockage en eau du matériau : après 700h d'immersion dans l'eau à 25°C, la teneur en eau du biocomposite PLA/Chanvre est de 9% (contre 3,2% pour le PLA/Verre). Les tissus végétaux sont, en effet, des matériaux fortement hygroscopiques. Ils peuvent contenir de l'eau sous deux formes : l'eau libre et l'eau liée. L'eau libre remplissant les vides cellulaires est retenue par des mécanismes de pression capillaire. La structure macromoléculaire et en particulier les groupes hydroxyles des polysaccharides, fortement hydrophiles, peuvent également accueillir des molécules d'eau liées par des liaisons hydrogènes et de Van der Waals.

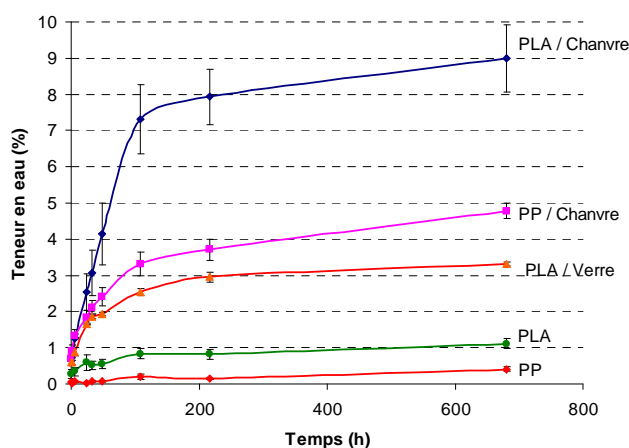


Fig. 4. Evolution de la teneur en eau des matériaux en fonction du temps d'immersion dans l'eau à 25°C

L'insertion des molécules d'eau au sein des macromolécules hydrophiles et dans les interstices entraîne le gonflement du matériau. Les variations dimensionnelles liées à cette absorption d'eau sont précisées dans le Tab 2.

Matériaux	PP	PLA	PLA/Chanvre	PP/Chanvre	PLA/Verre
Variation épaisseur	0	+ 0,5%	+ 6,5%	+ 2,4%	+ 2,7%

Tab. 2. Variation moyenne de l'épaisseur des échantillons après 210h d'immersion

Notons que les courbes d'absorption d'eau des polymères et du composite PLA/verre présente une partie initiale relativement linéaire et un plateau à saturation (comportement Fickéen). Les courbes de sorption peuvent être représentées par une équation du type :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (\text{eq. 6})$$

où M_t est la teneur en eau à l'instant t , M_∞ la teneur en eau à l'équilibre ou proche équilibre et k et n deux constantes. Le Tab.3 propose un récapitulatif des constantes identifiées pour les différents matériaux.

	PP	PLA	PLA/Verre
k	0,079	0,259	0,192
n	0,296	0,199	0,277

Tab. 3. Identification des paramètres de sorption

Pour les composites à fibres végétales, aux temps longs, une déviation positive vis-à-vis de l'état de pseudo-équilibre de saturation est observé. La détermination des constantes de la loi puissance est impossible. Ce type de comportement pourrait être interprété par l'intervention de processus de relaxation viscoélastique au sein des fibres végétales. Quoi qu'il en soit, les phénomènes de diffusion et mécanismes hygroscopiques semblent se complexifier en la présence de fibres végétales ; des mécanismes additionnels apparaissent.

3.2.2 Effet plastifiant

Outre les variations dimensionnelles, la présence d'eau dans les biocomposites entraîne une modification des propriétés thermomécaniques. Comme il est possible de le remarquer sur la Fig. 5, la présence d'eau au sein du composite engendre une forte diminution des propriétés élastiques (45%), une translation de T_g vers les plus basses températures (de 56°C à 42°C) et une augmentation de la capacité d'amortissement ($\tan\delta$ 0,6 à 0,75).

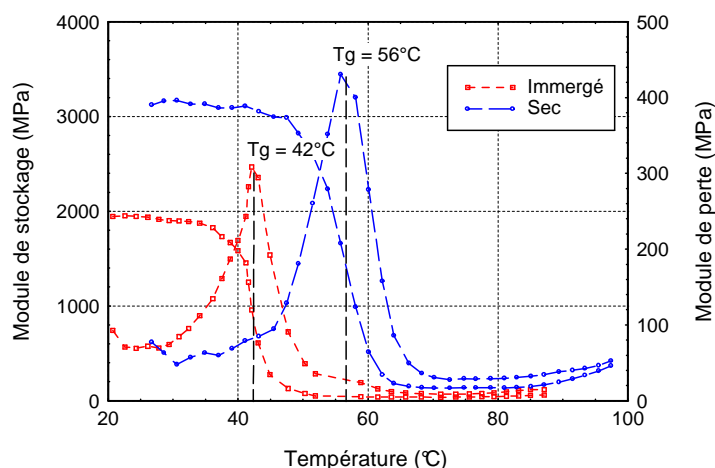


Fig. 5. Comparaison des propriétés viscoélastiques pour un composite PLA/Chanvre testé dans l'air et immergé dans l'eau. (Fréquence de sollicitation : 0,01 Hz)

La fixation de molécules d'eau par liaison faible entre les macromolécules autorise des mouvements de reptation entre macromolécules de plus grande ampleur expliquant les différents phénomènes observés. Il semble donc que la plastification engendre les mêmes conséquences sur le composite que sur le polymère vierge.

3.2.3 Agent de dégradation

Enfin, les composites ont été soumis à des traitements hygrothermiques sensés reproduire un vieillissement environnemental accéléré. Effectivement, certains auteurs [27] ont montré que pour des composites à matrice organique synthétique, un vieillissement de 1000h dans l'eau à 60°C provoquait la même dégradation que 15 ans dans des conditions naturelles.

Ainsi, plusieurs échantillons de chaque type de composite ont été immergés dans un bain d'eau régulée à 80°C.

La Fig. 6 montre clairement qu'après 200h de traitement, le PLA se dégrade fortement, les échantillons se fractionnant en plusieurs morceaux. Les traitements hygrothermiques entraînent l'hydrolyse de ce biopolymère (ce sont d'ailleurs ces ordres de température qui sont utilisés pour le compostage de ce matériau).

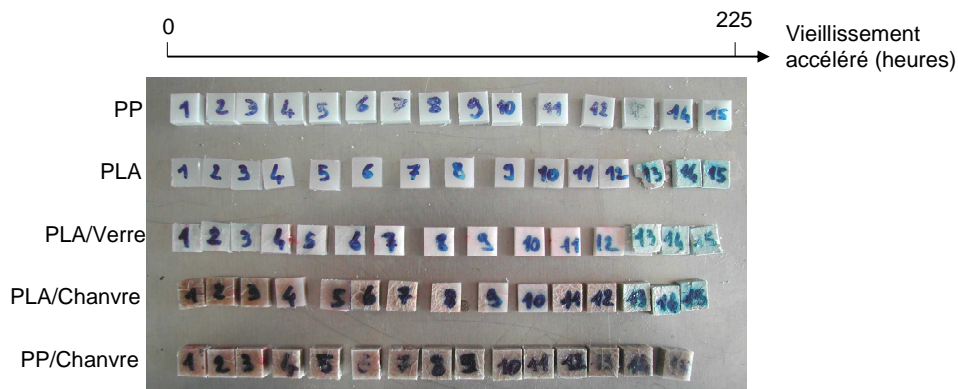


Fig. 6. Observation des échantillons au cours du vieillissement accéléré.

Des variations de couleur sont observées pour le composite PP/Chanvre, les fibres végétales ont tendance à blanchir. Ces modifications irréversibles pourraient éventuellement refléter une dégradation des fibres végétales. La Fig. 7 propose un suivi de l'évolution des gains de masse apparents et de la perte de masse des échantillons en fonction du temps de traitement. La perte de masse des échantillons de PLA et des composites à matrice PLA est supérieure à 30% après 225h de traitement.

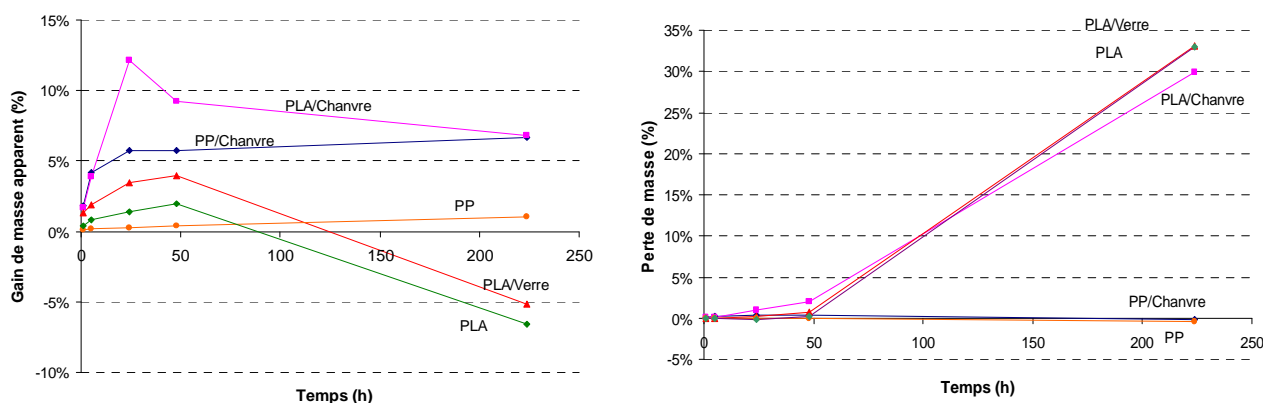


Fig. 7. a. Gain de masse apparent –b. Perte de masse des échantillons

Notons également que la teneur en eau à saturation à 85°C du PP/Chanvre (6,7%) est largement plus élevée qu'à 20°C (4,8%). Cette augmentation de la capacité hygroscopique pourrait s'expliquer par l'augmentation du volume libre au sein du composite. L'absence de perte de masse laisse présager de dommages du type décohésion fibre-matrice.

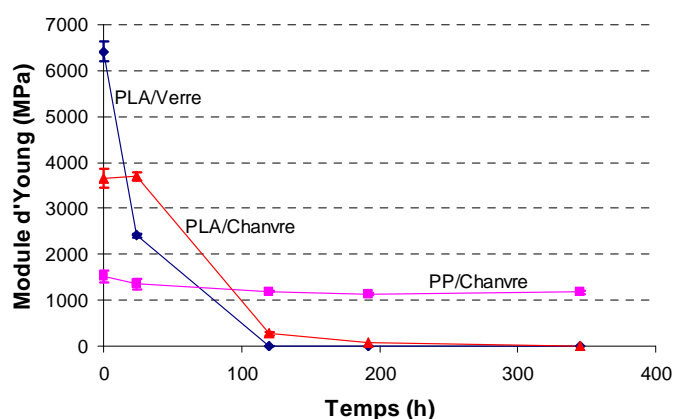


Fig. 8. Evolution du module d'Young déterminé en traction en fonction du temps d'immersion ($T = 85^{\circ}\text{C}$).

La mesure des propriétés mécaniques vient appuyer cette hypothèse. Le module d'Young diminue de 23% après 350h d'immersion à 80°C (Fig.8). La diminution de la rigidité du composite peut également s'expliquer par une dégradation partielle des fibres végétales. Cette dégradation n'est pas forcément identifiable par les mesures de masse, puisque les produits de la dégradation des fibres peuvent être stockés au sein des lumens des cellules végétales.

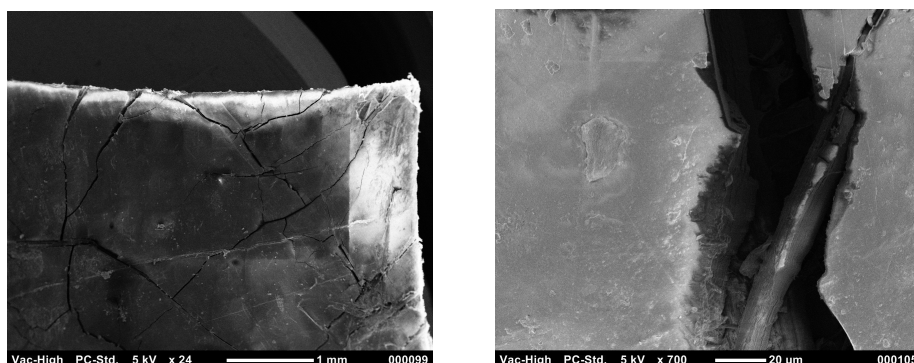


Fig. 9. Observation du vieillissement des échantillons

Des investigations complémentaires sont nécessaires pour étayer ces hypothèses (essais mécaniques type délaminage, analyse de l'eau de vieillissement..).

Pour les composites à matrice PLA, la rigidité s'écroule complètement durant les 100 premières heures de traitement. Cette chute est en grande partie attribuée à l'hydrolyse du PLA. Les observations au MEB (Fig. 9) mettent en évidence la présence de nombreuses fissures et microfissures au sein de la matrice et de la décohésion fibre-matrice.

4. Conclusion

Les propriétés mécaniques mesurées dans le cadre de cette étude laisse percevoir des perspectives intéressantes à l'utilisation structurale des composites à fibres végétales et matrice biosourcée. Néanmoins, dans le cadre d'application extérieure, il apparaît clairement que l'absorption d'eau est à l'origine de plusieurs mécanismes de dégradation irréversible engendrant une forte réduction des propriétés mécaniques. L'absorption d'eau semble entraîner, outre les modifications macromoléculaires traditionnelles chez les polymères (effet plastifiant), une décohésion de l'interface fibre-matrice due aux gonflements différentiels des constituants et à l'hydrolyse de la matrice biosourcée. De même, des expositions prolongées à des ambiances hygrothermiques conduisent inévitablement à la dégradation des fibres végétales.

Ainsi, les composites à fibres végétales et matrice biosourcée ont indiscutablement une place dans des applications structurales, en remplacement des composites à fibres de verre et résine thermodurcissable. Néanmoins, ces applications se restreignent à des utilisations intérieures en l'absence de traitement de préservation spécifique. L'étude du comportement des biocomposites en atmosphère humide est nécessaire non seulement pour estimer les conséquences du vieillissement mais également pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu afin de les minimiser. Cette première approche de l'étude du vieillissement des biocomposites est partielle, une étude plus exhaustive s'appuyant sur le développement d'une cellule de vieillissement accélérée couplée à une machine de fatigue multiaxiale est programmée.

Références

- [1] M. Saiful Islam. The Influence of Fibre Processing and Treatments on Hemp Fibre/Epoxy and Hemp Fibre/PLA Composites. PhD Thesis – University of Waikato, Hamilton, New Zealand, 2008.
- [2] Satyanarayana KG, Arizaga GGC, Wypych F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers – an overview. *Progress in Polymer Science* (2008), doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002.
- [3] Goda K, Cao Y. Research and Development of Fully Green Composites Reinforced with Natural Fibers. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, 1(9), 1073-1082, 2007.
- [4] Yu L; Dean K, Li L. Polymer blends and composite from renewable resources. *Prog. Polym. Sci.* 31, 576-602, 2006.
- [5] John MJ, Thomas S. Biofibres and Biocomposites. *Carbohydrates Polymers*, 71, 343-364, 2008.
- [6] Baley C, Grohens Y, Pillin I. Etat de l'art sur les matériaux composites biodégradables. *Revue des composites et matériaux avancés*, 14, 135-166, 2004.
- [7] Bodros E, Pillin I, Montrelay N, Baley C. Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? *Comp Sci Tech* 2007; 67: 462-470.
- [8] Alcimed. ADEME, 2007. Marché actuel des bioproduits industriels et des biocarburants & évolutions prévisibles à échéance 2015/2030 – Synthèse.
- [9] Ernst & Young. ADEME, 2005. Etude de marché des nouvelles utilisations des fibres végétales.
- [10] Placet V. Characterization of the thermo-mechanical behaviour of Hemp fibres intended for the manufacturing of high performance composites. *Composites Part A*, In Press.
- [11] Baley C. Etude du comportement de fibres unitaires de lin et d'unidirectionnels lin-époxy soumis à des sollicitations cycliques en traction. *RCMA* 2001; 11: 235-254.
- [12] Baley C. Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Compos: Part A* 2002; 33: 939-948.
- [13] Nechwatal A, Mieck KP, Reusmann T. Developments in the characterization of natural fibre properties and in the use of natural fibres for composites. *Comp Sci Tech* 2003; 63: 1273-1279.
- [14] Silva FA, Chawla N, Toledo Filho RD. Tensile behavior of high performance natural (sisal) fibers. *Comp Sci Tech* 2008; 68: 3438-3443.
- [15] Andersons J, Sparmans E, Joffe R, Wallström L. Strength distribution of elementary flax fibres. *Comp Sci Tech* 2005; 65: 693-702.
- [16] Kompella MK, Lambros J. Micromechanical characterization of cellulose fibers. *Polym Test* 2002, 21: 523-530
- [17] Davies GC, Bruce DM. Effect of Environmental Relative Humidity and Damage on the Tensile Properties of Flax and Nettle Fibers. *Text Res J* 1998; 68(9): 623-629.
- [18] Gassan J, Bledzki AK. Thermal degradation of flax and jute fibers. *J Appl Polym Sci* 2001; 82(6): 1417-1422.
- [19] Xue Y, Du Y, Elder S, Wang K, Zhang J. Temperature and Loading Rate Effects on Tensile Properties of Kenaf Bast Fiber Bundles and Composites. *Compos: Part B* 2008; doi: 10.1016/j.compositesb.2008.10.005.
- [20] Mieck KP, Nechwatal A and Knobelsdorf C. Anwendungsmöglichkeiten von Naturfaserstoffen bei Verbundmaterial. *Meiland Text-ilberichte* 1994; 11:892-898.
- [21] C.P.L. Chow; X.S. Xing and R.K.Y. Li, « Moisture absorption studies of sisal fibre reinforced polypropylene composites ». *Composite Science and Technology*, 67, 306-313, 2007.
- [22] AC. Karmaker. Effect of water absorption on dimensional stability and impact energy of jute fibre reinforced polypropylene. *Journal of Materials Science Letters* 16, 462-464, 1997.
- [23] W. Wang, M. Sain and PA Cooper. Hygrothermal weathering of rice hull/HDPE composites under extreme climatic conditions. *Polymer Degradation and Stability* 90, 540-545, 2005.
- [24] A. Espert, F. Vilaplana, S. Karlsson. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. *Composites: Part A*, 35, 1267-1276, 2004.
- [25] MM. Moe, K Liao. Effects on environmental aging on the mechanical properties of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. *Composites: Part A*, 33, 43-52, 2002.
- [26] Le Duigou A, Davies P, Baley C. Seawater ageing of flax/Poly(lactic acid) biocomposites. *Polymer Degradation and Stability* (2009), doi: 10.1016/j.polyimdegradstab.2009.03.025
- [27] Gutierrez J, Le Lay F, Hoarau P. Etude du vieillissement de composite verre résine en milieu marin. Colloque "La construction navale en composites", 15(33), Paris, 7-9 décembre 1992.